

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2002097401 A**

(43) Date of publication of application: **02.04.02**

(51) Int. Cl

**C09D 11/18**

(21) Application number: **2000285442**

(71) Applicant: **PILOT INK CO LTD**

(22) Date of filing: **20.09.00**

(72) Inventor: **HATTORI TETSUYA**

(54) **OIL-BASED INK COMPOSITION FOR BALLPOINT PEN**

after a lapse of time.

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an oil-based ink composition for a ballpoint pen excellent in dispersion stability of a pigment as well as obtaining smooth writing feeling and having good writing performance

SOLUTION: In an oil-based ink composition for a ballpoint pen comprising a pigment and an organic solvent, the composition for the ballpoint pen comprises a triphosphate of a polyoxyethylene alkyl ether.

COPYRIGHT: (C)2002,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-97401

(P2002-97401A)

(43) 公開日 平成14年4月2日(2002.4.2)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テーマコード(参考)

C 0 9 D 11/18

C 0 9 D 11/18

4 J 0 3 9

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2000-285442(P2000-285442)

(22) 出願日 平成12年9月20日(2000.9.20)

(71) 出願人 000111890

パイロットインキ株式会社

愛知県名古屋市中区昭和区緑町3-17

(72) 発明者 服部 哲也

愛知県名古屋市中区昭和区緑町3丁目17番地

パイロットインキ株式会社内

Fターム(参考) 4J039 AB08 AD07 AE01 AE02 AE08

BA04 BA06 BA13 BA32 BA35

BC10 BC13 BC19 BC20 BC39

BC56 BC60 BC75 BE01 BE12

BE22 BE23 CA07 DA02 EA30

EA44 GA27

(54) 【発明の名称】 ボールペン用油性インキ組成物

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 顔料の分散安定性に優れると共に滑らかな筆記感が得られ、経時後も良好な筆記性能を有するボールペン用油性インキ組成物を提供する。

【解決手段】 顔料、有機溶剤を含有してなるボールペン用油性インキ組成物において、ポリオキシエチレンアルキルエーテルのリン酸トリエステルを含有してなるボールペン用油性インキ組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 顔料、有機溶剤を含有してなるボールペン用油性インキ組成物において、ポリオキシエチレンアルキルエーテルのリン酸トリエステルを含有することを特徴とするボールペン用油性インキ組成物。

【請求項 2】 インキ粘度が  $1 \sim 10 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  である請求項 1 記載のボールペン用油性インキ組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はボールペン用油性インキ組成物に関する。更に詳細には着色剤として顔料を用いたボールペン用油性インキ組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来よりボールペン用油性インキの着色剤としては染料が用いられているが、筆跡の堅牢性が低く、光に曝されると退色したり、水が付着すると筆跡が滲む等の不具合を有する。よって、着色剤として顔料を用いることにより、堅牢性に優れた筆跡を得る試みがなされつつある。しかしながら、ボールペン用油性インキ組成物の着色剤として顔料を用いる場合、滑らかな筆記感が得られ難い。そこで、低粘度のインキ組成物を調整して滑らかな筆記感を得る試みがなされるとしても、低粘度化により顔料が凝集して沈降し易くなり、筆記先端部を下向き（倒立状態）で放置すると該先端部に顔料の目詰まりを生じてかすれを生じたり、或いは、筆記先端部を上向き（正立状態）で放置すると前記顔料が下方に沈降し、筆跡が薄くなる等の欠点が顕著になる。前記問題を解消するために、特開昭 63-218779 号公報に記載のポリビニルピロリドン、特開平 9-124991 号公報に記載のケトン樹脂、特開平 1-299880 号公報に記載のアクリル樹脂やオリゴマー、特開平 9-235503 号公報に記載のノニオン系界面活性剤等 \*

\* を添加して顔料がインキ中で均一に分散し、且つ、経時によって凝集、沈降することなく安定して存在させる方法が考えられるとしても、滑らかな筆記感と顔料の良好な分散安定性を示すインキ組成物は得られ難く、特に、低粘度油性ボールペンインキ組成物には実用が制限されるものであった。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、前記した従来のボールペン用油性インキの欠点を解消するために鋭意検討した結果、少なくとも顔料と有機溶剤を含むボールペン用油性インキにポリオキシエチレンアルキルエーテルのリン酸トリエステルを添加することによって、滑らかな筆記感と顔料の分散安定性に優れ、経時後も良好な筆記性能を有する、油性ボールペンに有用なインキ組成物を提供しようとするものである。

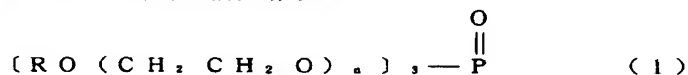
## 【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明は、顔料、有機溶剤を含有してなるボールペン用油性インキ組成物において、ポリオキシエチレンアルキルエーテルのリン酸トリエステルを含有することを要件とする。更には、インキ粘度が  $1 \sim 10 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  であることを要件とする。

【0005】 本発明者は、ボールペン用油性インキ組成物中にポリオキシエチレンアルキルエーテルのリン酸トリエステルを含有することによって、それを用いたボールペンによる筆記が滑らかであり、しかも、インキ組成物中で顔料が凝集・沈降し難いことを見出し、本発明を完成させた。前記ポリオキシエチレンアルキルエーテルのリン酸トリエステルは下記一般式（1）で示される化合物が好適に用いられる。

## 【0006】

## 【化 1】



【0007】 【式中、R は炭素数 8 乃至 30 のアルキル基を示し、n は 2 乃至 50 の数を示す】

【0008】 前記リン酸エステルは上記一般式に示されるようにトリエステルであり、例えば、n = 6 を示し、R は  $\text{C}_{12} \sim \text{C}_{16}$  のアルキル基を示すポリオキシエチレンアルキルエーテルのリン酸トリエステル、或いは、n = 10 を示し、R は  $\text{C}_{12} \sim \text{C}_{16}$  のアルキル基を示すポリオキシエチレンアルキルエーテルのリン酸トリエステルを例示できる。また、二種以上のポリオキシエチレンアルキルエーテルのリン酸トリエステルを併用してもよい。

【0009】 なお、前記ポリオキシエチレンアルキルエーテルのリン酸トリエステルは顔料 100 重量部に対して 10 ~ 50 重量部添加することが好ましく、それにより滑らかな筆記感と良好な顔料の分散安定性を付与できる。10 重量部未満であっても顔料の分散安定性を損な

うことはないが、より安定した分散性を示すためには 10 重量部を越える添加量が好適であり、しかも、ボール受け座の摩耗を防止する機能も付与できる。また、50 重量部を越えるとインキ組成によっては増粘して筆記性能に悪影響を与えることもあるため、50 重量部以下の添加量が好適である。上述のように、顔料系インキ組成物はボール受け座が摩耗し易く、従って、各種潤滑剤の添加を余儀なくされる。本発明のポリオキシエチレンアルキルエーテルのリン酸トリエステルは潤滑効果も有するため、好適に使用される。

【0010】 前記着色剤として用いられる顔料としては、カーボンブラック、群青、二酸化チタン顔料等の無機顔料、アゾ系顔料、フタロシアニン系顔料、インジゴ顔料、チオインジゴ顔料、スレン顔料、キナクリドン系顔料、アントラキノン系顔料、スロン系顔料、ジケトピ

ロロピロール系顔料、ジオキサジン系顔料、ペリレン系顔料、ペリノン系顔料、イソインドリノン系顔料等の有機顔料、アルミニウム粉等の金属顔料、蛍光顔料、パール顔料、蓄光性顔料等が挙げられる。前記着色剤は1種又は2種以上を混合して用いてもよく、インキ組成中3乃至40重量部の範囲で用いられる。

【0011】前記有機溶剤としては、例えば、ベンジルアルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ベンジルグリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノフェニルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノフェニルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノフェニルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノフェニルエーテル等が挙げられる。前記有機溶剤は1種又は2種以上を混合して用いてもよく、インキ組成中40乃至80重量部の範囲で用いられる。

【0012】更に、本発明のボールペン用油性インキ組成物には、オレイン酸等の高級脂肪酸、長鎖アルキル基を有するノニオン性界面活性剤、ポリエーテル変性シリコンオイル、チオ亜磷酸トリ（アルコキシカルボニルメチルエステル）やチオ亜磷酸トリ（アルコキシカルボニルエチルエステル）等のチオ亜磷酸トリエステル等の潤滑剤を必要により添加することもできるが、特に、ポリオキシエチレンアルキルエーテル又はポリオキシエチレンアルキルアリアルエーテルのリン酸モノエステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル又はポリオキシエチレンアルキルアリアルエーテルのリン酸ジエステル、或いは、それらの金属塩、アンモニウム塩、アミン塩等を用いるとボール受け座の摩耗防止効果に優れる。

【0013】また、平均分子量が20万～120万のポリエチレンオキサ이드を配合すると、適度な曳糸性を付与して顔料の分散安定性を助長する効果を有することから、経時後もより顔料の分散安定性に優れる。

【0014】更に、前記ボールペン用油性インキは、筆跡の紙への滲み抑制、定着性向上、堅牢性付与等の目的で以下の樹脂を用いることができる。具体的には、ケトン樹脂、アミド樹脂、アルキッド樹脂、ロジン変性樹脂、ロジン変性フェノール樹脂、フェノール樹脂、キシレン樹脂、ポリビニルピロリドン、 $\alpha$ -及び $\beta$ -ピネン

・フェノール重縮合樹脂、ポリビニルブチラル樹脂等を例示できる。

【0015】また、所望によりカルナウバワックス、キャンデリラワックス、ライスワックス、みつろう、オゾケライト、セレシン、モンタンワックス、モンタン酸ワックス、モンタンエステルワックス等のワックス類、N-ビニルアセトアミド又はN-メチル-N-ビニルアセトアミドの重合体、前記N-ビニルアセトアミド又はN-メチル-N-ビニルアセトアミドと（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸ナトリウム、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸ドデシル、（メタ）アクリル酸ステアシル、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、塩化トリメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、アクリルアミド、スルフォプロピルアクリルアミド、スルフォブチルアクリルアミド、ソジウムスルフォプロピルアクリルアミド、ソジウムスルフォブチルアクリルアミド、アクリロニトリル、エチルビニルエーテル、メチルビニルケトン、エチルビニルケトン、酢酸ビニル、アリルスルホン酸ナトリウム、N-ビニル-2-ピロリドン、マレイン酸、マレイン酸ナトリウム、イタコン酸、イタコン酸ナトリウムの共重合体等を添加することもできる。

【0016】尚、本発明のボールペン用油性インキ組成物は、E型粘度計（20℃、1rpm）のインキ粘度を1～10Pa・sの比較的低粘度にすることが好ましく、インキ出が良好であり、且つ、滑らかな筆記感と濃い筆跡が得られる。

【0017】

【発明の実施の形態】本発明のボールペン用油性インキは、予め樹脂を溶解させた有機溶剤溶液中に顔料を投入して混練し、この顔料分散体中にポリオキシエチレンアルキルエーテルのリン酸トリエステル、必要により各種添加剤を添加し、更に攪拌、溶解することにより調製される。前記調製方法において混練にはボールミルやローミル等の分散機を用いることができ、必要により加温したり、或いは、フィルターを用いて濾過することもできる。

【0018】

【実施例】実施例インキ及び比較例インキの組成を表に示す。尚、組成の数値は重量部を示す。

【0019】

【表1】

原 料 名	注	実 施 例				
		1	2	3	4	5
カーボンブラック		10.0	10.0			
青色顔料	(1)			10.0	10.0	
赤色顔料	(2)					10.0
ケトン-ホルムアルデヒド誘導体	(3)	25.0	20.0		25.0	
$\alpha$ , $\beta$ ピネン-フェニール縮合物	(4)			30.0		30.0
ポリビニルブチラール	(5)		8.0			
ポリビニルピロリドン	(6)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
ポリオキシエチレンアルキルエーテルのリン酸トリエステル A	(7)	1.0	2.0	1.0		
ポリオキシエチレンアルキルエーテルのリン酸トリエステル B	(8)				4.0	2.0
ポリオキシエチレンアルキルエーテルのリン酸モノエステル及びジエステル混合物 C	(9)	1.0				
ポリオキシエチレンアルキルエーテルのリン酸モノエステル及びジエステル混合物 D	(10)			1.0		
フェニルセロソルブ		52.0	49.0	47.0	50.0	47.0
ベンジルアルコール		10.0	10.0	10.0	10.0	10.0

【0020】

【表2】

原 料 名	注	比 施 較			
		1	2	3	4
カーボンブラック		10.0	10.0		
青色顔料	(1)			10.0	
赤色顔料	(2)				10.0
ケトン-ホルムアルデヒド誘導体	(3)	25.0	25.0		
$\alpha$ , $\beta$ ピネン-フェニール縮合物	(4)			30.0	30.0
ポリビニルブチラール	(5)				
ポリビニルピロリドン	(6)	1.0	1.0	1.0	1.0
ポリオキシエチレンアルキルエーテルのリン酸モノエステル及びジエステル混合物 C	(9)		1.0		2.0
ポリオキシエチレンアルキルエーテルのリン酸モノエステル及びジエステル混合物 D	(10)			2.0	
フェニルセロソルブ		54.0	53.0	47.0	47.0
ベンジルアルコール		10.0	10.0	10.0	10.0

【0021】表中の原料の内容を注番号に沿って説明する。

(1) C. I. ピグメントブルー 15

(2) C. I. ピグメントレッド 53

(3) ドイツ国ヒュルス社製、商品名：シンセチックレジン SK

(4) ヤスハラケミカル社製、商品名：YS ポリスター 50

S 1 4 5

(5) 積水化学工業（株）製、商品名：エスレック BM-1

(6) ドイツ国 BASF 社製、商品名：ルビスコール K-90

(7) 一般式 (1) で示される化合物、n は 6 を示し、R は  $C_{12} \sim C_{16}$  のアルキル基を示すポリオキシエチレンアルキルエーテルのリン酸トリエステル混合物

(8) 一般式 (1) で示される化合物、n は 10 を示し、R は  $C_{12} \sim C_{16}$  のアルキル基を示すポリオキシエチレンアルキルエーテルのリン酸トリエステル混合物

(9) 第一工業製薬（株）製、商品名：プライサーフ A 207H、ポリオキシエチレンアルキルエーテルのリン酸モノエステルとポリオキシエチレンアルキルエーテルのリン酸ジエステルの混合物

(10) 東邦化学工業（株）製、商品名：フォスファノール RM-710、ポリオキシエチレンアルキルエーテルのリン酸モノエステルとポリオキシエチレンアルキルエーテルのリン酸ジエステルの混合物

【0022】各実施例及び比較例のインキは、前記した如きインキ調製法によって調製し、以下の初期試験、経時試験を行った。なお、筆記試験については、直径 0.4 mm のボールを抱持するステンレススチール製チップがポリプロピレン製パイプの一端に嵌着されたボールペンに前記インキをそれぞれ充填して行った。なお、実施例においては 0.4 mm のボールを用いたが、0.3 ~ 1.5 mm のボールを抱持したステンレススチール製チップを所望に応じて使用することが可能である。

## 【0023】初期試験

## A インキ分散性試験

各インキをスライドガラスに所定量塗布した後、顕微鏡で顔料の分散性を調べた。

## B 筆記試験

正常に筆記できることを確認した各ボールペンを、筆記試験機にて筆記してインキが最後まで消費されるか試験した。筆記試験機での筆記試験は J I S S 6 0 3 9 に準拠し、筆記角度 70°、荷重 100 g、筆記速度 4 m / 分の直線筆記の条件で実施した。

## C 摩耗試験

筆記試験 (B) を行なう前後の筆記先端部より突出したボールの出寸法を測定し、ボールの出寸法の減少率を以下の計算式により算出した。

ボール出寸法の減少率 (%) = [ (筆記前のボール出寸法 - 筆記後のボール出寸法) / (筆記前のボール出寸法) ] × 100

## D 筆感試験

紙面上に筆記してその筆記感を調べた。

\*

## \*【0024】経時試験

## E インキ安定性試験

各インキを透明性ガラス瓶中に所定量充填し、50℃で一か月間放置した後、インキの状態を目視により観察した。

## F 粘度試験

インキ安定性試験 (E) を行なう前後のインキ粘度を測定し、粘度変化率を以下の計算式により算出した。

粘度変化率 (%) = [ (試験前の粘度 - 試験後の粘度) / (試験前の粘度) ] × 100

## G インキ分散性試験

インキ安定性試験 (E) を行なった後のインキをスライドガラスに所定量塗布した後、顕微鏡で顔料の分散性を調べた。

## H 筆記試験

各ボールペンを 50℃で一か月間放置した後、手書きにて筆記した。

【0025】上記した各試験のテスト結果を表に示す。

【表 3】

試験項目	実 施 例					比 較 例			
	1	2	3	4	5	1	2	3	4
A インキ分散性試験	○	○	○	○	○	△	○	○	×
B 筆記試験	○	○	○	○	○	×	○	○	○
C 摩耗試験	○	○	○	○	○	×	×	○	△
D 筆感試験	○	○	○	○	○	×	○	○	△
E インキ安定性試験	○	○	○	○	○	○	△	×	○
F 粘度試験	○	○	○	○	○	×	×	×	△
G インキ分散性試験	○	○	○	○	○	×	△	×	×
H 筆記試験	○	○	○	○	○	×	△	×	△

【0026】なお、表中の試験結果の判断は以下のとおりである。

## A インキ分散性試験

○：顔料の凝集はみられず、均一に分散している。

△：若干の顔料の凝集がみられ、やや不均一に分散している。

×：顔料が凝集して不均一に分散している。

## B 筆記試験

○：ボールペンに収容したインキを全て消費した。

×：ボールペンに収容したインキ全量を消費する前に筆記不能になった。

## C 摩耗試験

○：殆ど寸法の変化なし (減少率 5 % 未満)

△：若干寸法の変化あり (減少率 5 % 以上、15 % 未満)

×：顕著な寸法変化あり (減少率 15 % 以上)

## D 筆感試験

○：筆感が軽く、軽快な筆記が可能である。

△：筆感がやや重い。

×：筆感が重く、筆記し難い。

## E インキ安定性試験

○：均一に分散しており、インキ分離は認められない。

△：表面に僅かな透明層を有する、或いは、下部に微量の沈降物を有する。

×：表面に顕著な透明層を有する、或いは、下部に多量の沈降物を有する。

## F 粘度試験

○：ほぼ粘度の変化なし (変化率 10 % 未満)

△：若干粘度の変化あり (変化率 10 % 以上、20 % 未満)

×：顕著に粘度が変化している (変化率 20 % 以上)

## G インキ分散性試験

○：顔料の凝集はみられず、均一に分散している。

△：顔料が若干凝集して、僅かに不均一である。

×：顔料が凝集して不均一に分散している。

H 筆記試験

○：良好な筆跡が得られる。

△：筆跡にややかすれが見られる。

×：筆記不能

【0027】

【発明の効果】本発明は、ポリオキシエチレンアルキル

エーテルのリン酸トリエステルを含有することによって、顔料の分散安定性に優れると共に滑らかな筆記感が得られ、しかも、経時後も良好な筆記性能を有する、油性ボールペンに有用なインキ組成物を提供できる。また、インキ粘度を1～10Pa・sに調整した比較的低粘度のインキ組成物であっても、良好な筆記性能を示す油性ボールペンに有用なインキ組成物を提供できる。